



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: YOUNG HOON PARK, ET AL.

SERIAL NO.: 10/712,876

FILED: NOVEMBER 12, 2003

FOR: METHOD OF DEPOSITING THIN FILM USING
HAFNIUM COMPOUND

)
) Group Art Unit:
) NYA
)
) Examiner:
) NYA
)
)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application No. 2002-0070054 filed on November 12, 2002. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of November 12, 2002, of the Korean Patent Application No. 2002-0070054, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on:	
<u>December 2, 2003</u>	
(Date of Deposit)	
<u>Tammie Lanthier</u>	
(Name of person mailing the correspondence)	
<u>Tammie Lanthier</u>	<u>12-2-03</u>
(Signature)	(Date)

Date: December 2, 2003

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: Soonja Bae
Soonja Bae
Reg. No. (Please see attached)
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Fax: (860) 286-0115
PTO Customer No. 23413



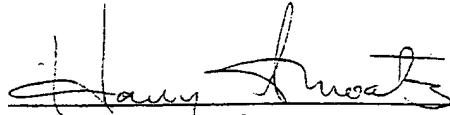
**BEFORE THE OFFICE OF ENROLLMENT AND DISCIPLINE
UNITED STATE PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

LIMITED RECOGNITION UNDER 37 CFR § 10.9(b)

Soonja Bae is hereby given limited recognition under 37 CFR § 10.9(b) as an employee of Cantor Colburn LLP to prepare and prosecute patent applications wherein the patent applicant is the client of Cantor Colburn LLP, and the attorney or agent of record in the applications is a registered practitioner who is a member of Cantor Colburn LLP. This limited recognition shall expire on the date appearing below, or when whichever of the following events first occurs prior to the date appearing below: (i) Soonja Bae ceases to lawfully reside in the United States, (ii) Soonja Bae's employment with Cantor Colburn LLP ceases or is terminated, or (iii) Soonja Bae ceases to remain or reside in the United States on an H-1 visa.

This document constitutes proof of such recognition. The original of this document is on file in the Office of Enrollment and Discipline of the U.S. Patent and Trademark Office.

Expires: August 4, 2004



Harry I. Moatz
Director of Enrollment and Discipline

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Korean Patent Application 2002-0070054

Date of Application: 12 November 2002

Applicant(s): Integrated Process Systems

31 October 2003

COMMISSIONER

[Bibliography]

[Document Name]	Patent Application
[Classification]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0012
[Filing Date]	12 November 2002
[IPC]	H01L
[Title]	Method for depositing thin film on wafer using Hafnium compound
[Applicant]	
[Name]	Integrated Process Systems
[Applicant code]	1-1998-097346-8
[Attorney]	
[Name]	Youngpil Lee
[Attorney code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2002-030299-1
[Attorney]	
[Name]	Haeyoung Lee
[Attorney's code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2002-030300-4
[Inventor]	
[Name]	PARK, Young Hoon
[Resident Registration No.]	721013-1063216
[Zip Code]	450-090
[Address]	33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	AHN, Cheol Hyun
[Resident Registration No.]	710711-1841612
[Zip Code]	450-090
[Address]	33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	LEE, Sang Jin
[Resident Registration No.]	700422-1786112

[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] CHO, Byoung Cheol
[Resident
Registration No.] 730728-1030323
[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] PARK, Sang Kwon
[Resident
Registration No.] 751205-1548023
[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] LIM, Hong Joo
[Resident
Registration No.] 680123-1029312
[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] LEE, Sang Kyu
[Resident
Registration No.] 580704-1056912
[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] BAE, Jang Ho
[Resident
Registration No.] 571109-1695929
[Zip Code] 450-090
[Address] 33 Jije-dong, Pyungtaek-city, Kyungki-do, Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Request for
Examination] Requested

[Purpose]

We file as above according to Art. 42 of the Patent Law,
request the examination as above according to Art. 60 of the
Patent Law.

Attorney
Attorney

Youngpil Lee
Haeyoung Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	10 Sheet(S)	10,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(S)	0 won
[Examination fee]	12 Claim(s)	493,000 won
[Total]	532,000 won	
[Reason for Reduction]	Small Business	
[Fee after Reduction]	266,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)	1 copy
2. Document certifying Small Business	1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0070054
Application Number

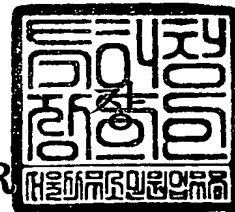
출원 년 월 일 : 2002년 11월 12일
Date of Application NOV 12, 2002

출원인 : 주식회사 아이피에스
Applicant(s) Integrated Process Systems



2003 년 10 월 31 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0012
【제출일자】	2002. 11. 12
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법
【발명의 영문명칭】	Method for depositing thin film on wafer using Hafnium compound
【출원인】	
【명칭】	주식회사 아이피에스
【출원인코드】	1-1998-097346-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2002-030299-1
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2002-030300-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박영훈
【성명의 영문표기】	PARK, Young Hoon
【주민등록번호】	721013-1063216
【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안철현
【성명의 영문표기】	AHN, Cheol Hyun
【주민등록번호】	710711-1841612

【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상진
【성명의 영문표기】	LEE,Sang Jin
【주민등록번호】	700422-1786112
【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조병철
【성명의 영문표기】	CHO,Byoung Cheol
【주민등록번호】	730728-1030323
【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박상권
【성명의 영문표기】	PARK,Sang Kwon
【주민등록번호】	751205-1548023
【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임홍주
【성명의 영문표기】	LIM,Hong Joo
【주민등록번호】	680123-1029312
【우편번호】	450-090
【주소】	경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이상규
【성명의 영문표기】 LEE, Sang Kyu
【주민등록번호】 580704-1056912
【우편번호】 450-090
【주소】 경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 배장호
【성명의 영문표기】 BAE, Jang Ho
【주민등록번호】 571109-1695929
【우편번호】 450-090
【주소】 경기도 평택시 지제동 33번지
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	10 면	10,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	12 항	493,000 원
【합계】		532,000 원
【감면사유】	중소기업	
【감면후 수수료】	266,000 원	

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 중소기업기본법시행령 제2조에 의한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 하프늄 화합물을 이용하여 기판상에 하프늄 실리케이트(HfSi_xO_y) 박막이나, 하프늄 옥사이드(HfO_2) 박막을 증착하기 위한 것이다. 기판상에 HfSi_xO_y 박막을 증착하기 위하여, HfSi_xO_y 박막증착을 위한 반응가스들을 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S200)를 포함하고, 박막증착단계(S200)는, 제1반응가스 피딩단계(S20-1) → 제1반응가스 퍼지단계(S20-2) → 제3반응가스 피딩단계(S20-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S20-4)를 이루는 사이클을 N 회 수행하는 1차 박막증착단계(S20)와, 1차 박막증착단계(S20) 이후 제2반응가스 피딩단계(S21-1) → 제2반응가스 퍼지단계(S21-2) → 제3반응가스 피딩단계(S21-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S21-4)를 이루는 사이클을 M 회 수행하는 2차 박막증착단계(S21)를 포함하는 종합적인 단계를 적어도 1회 이상 반복 수행함으로써 이루어진다. 또, 기판상에 HfO_2 박막을 증착하기 위하여, HfO_2 박막증착을 위한 반응가스들을 상기 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S2)를 포함하고, 박막증착단계(S2)는, 가스커튼홀(14d')들을 통하여 기판(w) 외주측으로 불활성가스를 분사하는 동안에, 제1반응가스 피딩단계(S2-1), 제1반응가스 퍼지단계(S2-2), 제2반응가스 피딩단계(S2-3), 제2반응가스 퍼지단계(S2-4)의 순차적인 ALD 사이클로서 이를 적어도 1회 이상 반복함으로써 이루어진다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법{Method for depositing thin film on wafer using Hafnium compound}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법의 제1실시예를 수행하는 박막증착장치의 개략적 구성도.

도 2는 도1의 박막증착방법중 박막증착단계를 발췌하여 플로우차트로 도시한 도면,

도 3은 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법의 제2실시예를 수행하는 박막증착장치의 개략적 구성도,

도 4는 도 3의 박막증착단계에 있어 박막의 증착 선형성을 보이는 그래프,

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

10, 10' ... 반응용기

11, 11' ... 뱃밸브

12, 12' ... 리액터블럭

13, 13' ... 탑리드

14, 14' ... 샤워헤드

14a, 14a' ... 제1분사홀

14b, 14b' ... 제2분사홀

14c ... 제3분사홀

14d, 14d' ... 가스커튼홀

15, 15' ... 웨이퍼블럭

20, 20' ... 가스공급부

21, 21' ... 제1가스라인

22, 22' ... 제2가스라인

23 ... 제3가스라인

24, 24' ... 불활성가스라인

30, 30' ... 배기장치

40, 40' ... 이송모듈

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<15> 본 발명은 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법에 관한 것으로서, 상세하게는 TEMAH (Tetra Ethyl Methyl Amino Hafnium) 및 TMSO((Tetra Methyl Di Siloxane)나 HMDS(Hexa Methyl Di Silane)과 H_2O 나 O_3 과 같은 산화제를 이용하여 기판상에 $HfSi_xO_y$ 박막이나 HfO_2 박막을 증착할 수 있는 박막증착방법에 관한 것이다.

<16> 현재, 반도체 제조회사에서는 단위소자의 생산단가를 낮추기 위하여 대구경의 웨이퍼 기판을 사용하고 설계를 미세화하는 연구 개발이 적극적으로 진행되고 있다. 이를 위하여, 반도체 소자를 이루는 커패시터나 게이트에 적용되는 박막은 보다 더 고유전율을 가져야 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 상기와 같은 추세를 반영하기 위하여 창출된 것으로서, 소자의 초미세화를 구현할 수 있도록 고유전율의 박막을 증착할 수 있는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착 방법에 제1실시예는, 웨이퍼블럭(15)이 내장되는 리액터블럭(12)과; 상기 리액터블럭(12)을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탑리드(13)와; 상기 탑리드(13)의 하부에 설치되

는 것으로서 유입되는 제1반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a)과, 유입되는 제2반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b)과, 유입되는 제3반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제3분사홀(14c)이 형성된 샤워헤드(14)를 포함하는 반응용기(10)를 이용하여 상기 기판(w)상에 하프늄 실리케이트(HfSi_xO_y) 박막을 증착한다.

<19> 이를 위하여 상기 웨이퍼블럭(15) 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S100)와, HfSi_xO_y 박막증착을 위한 반응가스들을 상기 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S200)를 포함한다. 이때, 상기 박막증착단계(S200)는, 상기 제1반응가스인 $\text{TEMAH}(\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4)$ 를 상기 제1분사홀(14a)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제1반응가스 피딩단계(S20-1)와 제3반응가스인 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 제3분사홀(14c)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제3반응가스 피딩단계(S20-3)를 교호적으로 수행하는 단계와, 상기 제1반응가스 피딩단계(S20-1)와 제3반응가스 피딩단계(S20-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10)를 퍼지시키는 제1,3반응가스 퍼지단계(S20-2)(S20-4)를 포함하여 이루어지는 싸이클을 N회 반복하여 이루어지는 1차 박막증착단계(S20)와; 상기 N 반복단계 이후에 상기 제2반응가스인 $\text{TMDSO}(\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H})_2)$ 또는 $\text{HMDS}((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2$ 중 어느 하나를 상기 제2분사홀(14b)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제2반응가스 피딩단계(S21-1)와 제3반응가스인 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 제3분사홀(14c)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제3반응가스 피딩단계(S21-3)를 교호적으로 수행하는 단계와, 상기 제2반응가스 피딩단계(S21-1)와 제3반응가스 피딩단계(S21-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10)를 퍼지시키는 제2,3반응가스 퍼지단계(S21-2)(S21-4)를 포함하여 이루어지

는 사이클을 M회 반복하는 2차 박막증착단계(S21);를 포함하여 이루어지는 종합적인 단계(S20 + S21)를 적어도 1회 이상 반복하고, 상기 제1,2,3분사홀(14a)(14b)(14d) 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로는 불활성가스를 분사하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 샤워헤드(14)는 상기 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 다수의 가스 커튼홀(14d)들을 더 포함하며, 상기 박막증착단계(S200)는 상기 가스커튼홀(14d)들을 통한 불활성가스의 분사와 함께 이루어진다. 한편, 상기 제1반응가스를 분사하는 제1분사홀(14a)과 상기 제2반응가스를 분사하는 제2분사홀(14b)은 동일할 수도 있다.

<20> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착 방법에 제2실시예는, 웨이퍼블럭(15')이 내장되는 리액터블럭(12')과;

상기 리액터블럭(12')을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탑리드(13')와; 상기 탑리드(13')의 하부에 설치되는 것으로서, 유입되는 제1반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a')과, 유입되는 제2반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b')과, 유입되는 불활성가스를 상기 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 다수의 가스커튼홀(14d')이 형성된 샤워헤드(14');를 포함하는 반응용기(10')를 이용하여 상기 기판(w)상에 하프늄 옥사이드(HfO_2) 박막을 증착하기 한다. 이를 위하여, 상기 웨이퍼블럭(15') 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S1)와, HfO_2 박막증착을 위한 반응가스들을 상기 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S2)를 포함한다. 이때, 상기 박막증착단계(S2)는, 상기 가스커튼홀(14d')들을 통하여 상기 기판(w) 외주측으로 불활성가스를 분사하는 동안에, 상기 제1반응가스인 TEMAH(Tetra Ethyl Methyl Amino Hafnium : $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$)를 상기 제1분사홀(14a')들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제1반응가스 피딩단계(S2-1)와 상기 제2반응가스인 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 상기 제2분사홀(14b')들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제2반응가스 피딩단계(S2-3)를 교호적으로 수행하는 단계와; 상기 제1반응가스 피딩단계(S2-1)와 제2반응가스 피딩단계(S2-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10')를 퍼지시키는 제1,2반응가스 퍼지단계(S2-2)(S2-4);를 포함하여 이루어지는 ALD 싸이클을 적어도 1회 이상 반복하며, 상기 제1,2분사홀(14a')(14b') 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로 불활성가스를 분사하는 것을 특징으로 한다.

<21> 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법을 상세히 설명한다.

- <22> 도 1은 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법의 제1실시예를 수행하는 박막증착장치의 개략적 구성도이고, 도 2는 도1의 박막증착방법중 박막증착단계를 발췌하여 플로우차트로 도시한 도면이다.
- <23> 하프늄(Hf) 화합물을 이용한 박막증착방법의 제1실시예는 기판상에 하프늄 실리케이트(이하, HfSi_xO_y 박막이라 함)를 증착하기 위한 것으로서, 이를 구현하기 위한 박막증착장치는 도 1에 도시된 바와같이, 기판(w)이 수납되는 반응용기(10)와, 적어도 두가지 이상의 반응가스를 및/또는 불활성가스를 반응용기(10)로 공급하기 위한 가스공급부(20)와, 반응용기 내의 가스들을 배기시키기 위한 배기장치(30)와, 반응용기(10)로 기판(w)을 공급하거나 취출하기 위한 이송모듈(40)을 포함한다.
- <24> 반응용기(10)는 웨이퍼블럭(15)이 내장되는 리액터블럭(12)과, 리액터블럭(12)을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탑리드(13)와, 탑리드(13)의 하부에 설치되어 반응가스 및/또는 불활성가스를 분사하는 샤워헤드(14)를 가진다.
- <25> 샤워헤드(14)에는 유입되는 제1반응가스를 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a)과, 유입되는 제2반응가스를 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b)과, 유입되는 제3반응가스를 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제3분사홀(14c)이 형성되어 있다. 더 나아가 샤워헤드(14)에는 유입되는 불활성가스를 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 가스커튼홀(14d)이 형성되어 있다. 여기서, 제1,2,3분사홀(14a)(14b)(14c) 각각과, 가스커튼홀(14d)은 샤워헤드(14) 내부에서 서로 만나지 않는다. 또, 제1,2,3분사홀(14a)(14b)(14c) 각각은 일정한 간격을 이루며 형성된다. 또한, 가스커튼홀(14d)도 일정한 간격을 이루며 형성된다. 가스커튼홀(14d)들로부터 분사되는 불활성가스는 가스커튼을 형성하여

박막이 반응용기 내측벽 표면에 증착되는 것을 최소화하고, 따라서 반응용기(10)의 클리닝주기를 더 늘릴 수 있다.

<26> 웨이퍼블럭(15)은 박막이 증착되는 기판(w)이 안착되는 곳으로서, 기판(w)을 임의의 온도로 가열시킨다.

<27> 가스공급부(20)에서 분기되어 제1반응가스를 공급하는 제1가스라인(21)은 제1분사홀(14a)과 연결되고, 제2반응가스를 공급하는 제2가스라인(22)은 제2분사홀(14b)과 연결되며, 제3반응가스를 공급하는 제3가스라인(23)은 제3분사홀(14c)과 연결된다. 또, 불활성가스를 공급하는 불활성가스라인(24)은 가스커튼홀(14d)과 연결된다. 가스공급부(20)에는 MFC, 가스흐름 개폐밸브등이 설치되어 반응가스나 불활성가스를 유량제어한 후 원하는 가스라인을 통하여 반응용기(10)로 공급한다

<28> 반응용기(10)와 이송모듈(40)은 배밸브(11)에 의하여 연결되며, 진공상태를 유지한 상태에서 로봇암은 이송모듈(40)의 기판(w)을 배밸브(11)를 통하여 반응용기(10)로 이송시킨다.

<29> 다음, 상기한 박막증착장치를 이용하여 기판상에 HfSi_xO_y 박막을 증착하는 방법을 설명한다.

<30> 하프늄 화합물을 이용하여 기판상에 HfSi_xO_y 박막을 증착하기 위하여, 웨이퍼블럭(15) 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S100)와, HfSi_xO_y 박막증착을 위한 반응가스들을 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S200)를 수행한다.

<31> 기판안착단계(S100)는 로봇암(미도시)이 이송모듈(40)에서 기판을 취출하여 반응용기(10)로 유입시킨 후 웨이퍼블럭(15) 상에 안착시킴으로써 이루어진다. 이 단계에서, 기판(w)은 공정에 필요한 온도까지 충분히 예열되어야 한다.

- <32> 박막증착단계(S200)는, 제1반응가스로는 TEMAH(Tetra Ethyl Methyl Amino Hafnium : $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$)을 이용하고, 제2반응가스로는 실리콘 원료로 TMSO(Tetra Methyl Di Siloxane : $\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H})_2$) 또는 HMDS(Hexa Methyl Di Silane : $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2$)중 어느 하나를 이용하여, 제3반응가스로 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 이용한다. 여기서, 제1,2반응가스는 다른 종류의 액상원료가 각각 수용된 원료용기(canister)에 불활성가스를 공급하여 버블링시킴으로써 발생된다.
- <33> 박막증착단계(S200)는 크게 제1반응가스 피딩단계(S20-1) → 제1반응가스 퍼지단계(S20-2) → 제3반응가스 피딩단계(S20-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S20-4)를 이루는 사이클을 N 회 수행하는 1차 박막증착단계(S20)와, 1차 박막증착단계(S20) 이후 제2반응가스 피딩단계(S21-1) → 제2반응가스 퍼지단계(S21-2) → 제3반응가스 피딩단계(S21-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S21-4)를 이루는 사이클을 M 회 수행하는 2차 박막증착단계(S21)를 포함하는 종합적인 단계를 적어도 1회 이상 수행함으로써 이루어진다.
- <34> 1차 박막증착단계중 제1반응가스 피딩단계(S20-1)는, 불활성가스와 혼합된 제1반응가스(TEMAH)를 반응용기(10) 내로 피딩하여 제1분사홀(14a)들을 통하여 기판(w) 상으로 분사하는 단계이다.
- <35> 1차 박막증착단계중 제1반응가스 퍼지단계(S20-2)는, 제1반응가스의 피딩을 정지하고 반응용기(10) 내부에 이미 유입된 후 기판(w)에 흡착되지 않은 나머지 제1반응가스를 퍼지하는 단계이다. 제1반응가스 퍼지단계(S20-2)는 불활성가스를 모든 분사홀들을 통하여 반응용기(10) 내로 피딩시킴으로써 수행되고, 퍼지된 제1반응가스는 배기장치(30)를 거쳐 외부로 배기된다.
- <36> 1차 박막증착단계중 제3반응가스 피딩단계(S20-3)는, 제3반응가스를 반응용기(10) 내로 피딩하여 제3분사홀(14c)들을 통하여 기판(w) 상으로 분사하는 단계이다.

- <37> 1차 박막증착단계중 제3반응가스 퍼지단계(S20-4)는, 불활성가스를 모든 분사홀들을 통하여 반응용기(10) 내로 피딩시킴으로써 수행된다. 제3반응가스 퍼지단계(S20-4)를 통하여 박막증착에 사용되지 않은 가스와 화학반응 부산물 가스는 반응용기(10)로부터 배기된다.
- <38> 이와 같이, 1차 박막증착단계(S20)는, 제1반응가스 피딩,퍼지단계(S20-1)(S20-2), 제3반응가스 피딩,퍼지단계(S20-3)(S20-4)로 이루어지는 ALD 사이클을 N 회 반복함으로써 기판(w)상에 1차 박막이 형성되도록 하는 것이다.
- <39> 1차 박막증착단계(S20) 이후 수행되는 2차 박막증착단계(S21)중 제2반응가스 피딩단계(S21-1)는, 제2반응가스를 반응용기(10) 내로 피딩하여 제2분사홀(14b)들을 통하여 기판(w)상으로 분사하는 단계이다.
- <40> 2차 박막증착단계중 제2반응가스 퍼지단계(S21-2)는, 제2반응가스의 피딩을 정지하고 반응용기(10) 내부에 이미 유입된 후 기판(w)에 흡착되지 않은 나머지 제2반응가스를 퍼지시키는 단계이다. 제2반응가스 퍼지단계(S21-2)는 불활성가스를 제2분사홀(14b)들을 통하여 반응용기(10) 내로 피딩시킴으로써 수행되고, 퍼지된 제2반응가스는 배기장치(30)를 거쳐 외부로 배기된다.
- <41> 2차 박막증착단계중 제3반응가스 피딩단계(S21-3)는, 제3반응가스를 제3분사홀(14c)들을 통하여 반응용기(10) 내로 피딩시킴으로써 수행되고, 제3반응가스 퍼지단계(S21-4)는, 불활성가스를 모든 분사홀들을 통하여 반응용기(10) 내로 피딩시킴으로써 수행된다.
- <42> 이와 같이 2차 박막증착단계(S21)는, 제2반응가스 피딩,퍼지단계(S21-1)(S21-2), 제3반응가스 피딩,퍼지단계(S21-3)(S21-4)로 이루어지는 사이클을 M 회 반복함으로써 1차 박막상에 2차 박막이 형성되도록 하는 것이다.

- <43> 이를 간단히 설명하면, HfO_2 단위자층을 N번 증착하고, 그 위에 SiO_2 단위자층을 M 번 증착하고, 상기 과정(M + N)을 적어도 1회 이상 반복하는 것이다.
- <44> 상기한 1차 박막증착단계(S20)와 2차 박막증착단계(S21)는 연속적으로 이루어지며, 원하는 최종적인 두께의 박막을 형성하기 위하여 상기한 종합적인 단계((S20) + (S21))를 적어도 1회 이상 반복한다. 본 실시예에서, 1차 박막증착단계(S20) 이후에 2차 박막증착단계(S21)를 수행하였으나 역순으로 수행할 수 있음은 물론이다.
- <45> 이때, 샤워헤드의 가스커튼홀(14d)들을 통하여 불활성가스를 기판(w)의 외주측으로 분사하는 것이 바람직하다. 즉, 불활성가스를 피딩 및 퍼지가 수행되는 동안에 분사하며, 가스커튼홀(14d)로부터 분사되는 불활성가스는 반응용기 내측벽에 가스커튼을 형성하여 박막이 반응용기 내측벽 표면에 증착되는 것을 최소화하고 따라서 반응용기(10)의 클리닝 주기를 더 늘릴 수 있다.
- <46> 본 실시예에서, 제1가스라인(21)과 제2가스라인(22)은 독립적으로 구분된 제1분사홀(14a)과 제2분사홀(14b) 각각에 연결된 구조를 하고 있다. 그러나, 제1분사홀과 제2분사홀을 구분하지 않고 제1,2가스라인을 동시에 연결할 수 있다. 즉, 반응가스공급부에서 분기된 제1,2가스라인이 동일한 분사홀로 연결되는 것이다. 이 경우에도 이제까지 설명한 ALD 단계를 수행할 수 있다. 물론 이 경우엔 세 개의 분사홀(14a)(14b)(14c)을 이용하는 경우보다 파티클 발생의 소지를 줄이기 위하여 퍼지타임을 충분히 더 주어야 한다.
- <47> 또한, 제1,2,3분사홀(14a)(14b)(14c) 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로 불활성가스를 분사함으로써 가스라인으로의 역류를 막고, 박막두께의 균일성 측면에서 유리해지도록 한다.

- <48> 또, 상기한 단계를 통하여 기판(w) 내에서 위치별로 일정한 조성의 박막을 얻을 수 있으며, 박막 조성이 항상 일정하여야 하는 재현성 문제를 극복할 수 있다.
- <49> 본 발명자는 제1반응가스(Hf 소스)피딩 → 제1반응가스퍼지 → 제2반응가스(Si 소스)피딩 → 제2반응가스퍼지 → 제3반응가스(산화가스)피딩 → 제3반응가스퍼지 순서로 박막증착을 수행해 본 결과 조성비제어, 즉 박막내의 Hf 와 Si 오 O 원소의 비를 조정하는데 많은 어려움이 있었고, 더 나아가 재현성에 큰 문제가 있음을 발견하였다. 즉, 이러한 ALD 방식으로는 증착 반응 용기 구조, 온도 조건등에 따라 Hf : Si : O 원소의 결합비 제어가 래시피 변경에 따라서 원하는 대로 제어되지 못하고 일정한 결합비를 찾기가 매우 어려운 단점을 발견한 것이다. 특히 이러한 3원계 ALD 방식에 따르면 Si 원소비를 올리는데 한계가 있었으며, 더 나아가 여러장을 연속적으로 증착할 때 박막 조성이 항상 일정하여야 하는 재현성 문제, 그리고 박막의 Uniformity 문제, 기판내에서 위치별로 일정한 조성비 형성등에 있어서 기본적으로 2 원계 ALD 보다는 난이도가 높을 수 밖에 없다는 문제를 파악하였다.
- <50> 상기한 문제점을 개선하고자, 지금까지 설명한 바와 같이, 제1반응가스 피딩단계(S20-1) → 제1반응가스 퍼지단계(S20-2) → 제3반응가스 피딩단계(S20-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S20-4)를 이루는 사이클을 N 회 수행하는 1차 박막증착단계(S20)와, 1차 박막증착단계(S20) 이후 제2반응가스 피딩단계(S21-1) → 제2반응가스 퍼지단계(S21-2) → 제3반응가스 피딩단계(S21-3) → 제3반응가스 퍼지단계(S21-4)를 이루는 사이클을 M 회 수행하는 2차 박막증착단계(S21)를 포함하는 종합적인 단계를 적어도 1회 이상 수행함으로써 이루어지는 박막증착방법을 찾아내게 된 것이다. 이를 통하여 래시피를 변경할 때 Hf : Si : O 원소의 결합비 제어가 가능하고, 더 나아가 박막내에서 Si 원소비를 제어할 수 있다.

- <51> 여기서, 제1반응가스인 $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$ 나, 제2반응가스인 $\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H})_2$ 나 $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2$ 의 분해온도를 고려하여 웨이퍼블럭(15) 상의 기판(w)의 온도는 80°C 에서 600°C 범위 사이의 임의의 온도로 유지되도록 한다. 본 실시예에서 기판(w)의 온도는 200°C 로 하였다.
- <52> 또, 제1,2반응가스의 분해온도를 고려하여 제1,2반응가스를 반응용기로 이송하는 제1가스라인(21)의 온도는 200°C 이하로 유지되는 것이 바람직하다. 그리고 더 나아가 제3반응가스인 O_3 나 H_2O 를 이송하는 제3가스라인(23)의 온도도 200°C 이하로 유지한다. 본 실시예에서 가스라인의 온도는 100°C 로 하였다.
- <53> 한편, 박막증착단계(S200)에 있어 반응용기(10) 내의 공정압력은 0.1 Torr 내지 10 Torr 범위 내에 있도록 한다. 본 실시예에서 공정압력은 1 Torr로 하였다.
- <54> 그리고, 제1,2반응가스의 액상원료가 수용된 각각의 원료용기의 온도는 $18^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 범위 내에 있도록 한다. 본 실시예에서 원료용기의 온도는 70°C 로 하였다.
- <55> 다음, 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법의 제2실시예를 설명한다.
- <56> 도 3은 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법의 제2실시예를 수행하는 박막증착장치의 개략적 구성도이다. 하프늄(Hf) 화합물을 이용한 박막증착방법의 제2실시예는 기판상에 하프늄 옥사이드(이하, HfO_2 박막이라 함)를 증착하기 위한 것으로서, 이를 구현하기 위한 박막증착장치는 도 3에 도시된 바와같이, 기판(w)이 수납되어 박막이 증착되는 반응용기(10')와, 적어도 두가지 이상의 반응가스 및/또는 불활성가스를 반응용기(10')로 공급하기 위한 가스공급부(20')와, 반응용기 내의 가스들을 배기시키기 위한 배기장치(30')와, 반응용기(10')로 기판(w)을 공급하거나 취출하기 위한 이송모듈(40')을 포함한다.

- <57> 반응용기(10')는 웨이퍼블럭(15')이 내장되는 리액터블럭(12')과, 리액터블럭(12')을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탭리드(13')과, 탭리드(13')의 하부에 설치되어 반응가스 및/또는 불활성가스를 분사하는 샤워헤드(14')를 가진다.
- <58> 샤워헤드(14')에는 유입되는 제1반응가스를 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a')과, 유입되는 제2반응가스를 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b')과, 유입되는 불활성가스를 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 가스커튼홀(14d')들이 형성되어 있다. 각각의 제1,2분사홀(14a')(14b')과 가스커튼홀(14d')은 샤워헤드(14') 내부에서 서로 만나지 않으며, 각각의 홀들은 일정한 간격을 이루며 형성된다.
- <59> 웨이퍼블럭(15')은 제1실시예에서 사용된 것과 동일하고, 가스공급부(20')에서 분기된 제1가스라인(21')과 제2가스라인(22')은 각각 제1분사홀(14a')과 제2분사홀(14b')에 연결되며, 불활성가스라인(24')은 가스커튼홀(14d')들과 연결된다. 가스공급부(20')에는 제1실시예에서와 마찬가지로 MFC, 가스흐름 개폐밸브등이 설치되어 반응가스나 불활성가스를 유량제어한 후 원하는 가스라인을 통하여 반응용기(10')로 공급할 수 있다. 그리고, 반응용기(10')와 이송모듈(40')은 제1실시예에서와 같이 밸브(11')에 의하여 연결된다.
- <60> 다음, 상기한 박막증착장치를 이용하여 기판상에 HfO_2 박막을 증착하는 방법을 설명한다.
- <61> 하프늄 화합물을 이용하여 기판상에 HfO_2 박막을 증착하기 위하여, 웨이퍼블럭(15') 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S1)와, HfO_2 박막증착을 위한 반응가스들을 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S2)를 포함한다.

- <62> 기판안착단계(S1)는 로봇암(미도시)이 이송모듈(40)에서 기판을 취출하여 반응용기(10')로 유입시킨 후 웨이퍼블럭(15') 상에 안착시킴으로써 이루어진다. 이 단계에서, 기판(w)의 예열이 함께 이루어진다.
- <63> 박막증착단계(S2)는, 가스커튼홀(14d')들을 통하여 불활성가스가 기판(w) 외주측으로 분사되는 동안에 이루어진다. 제1반응가스로 TEMAH(Tetra Ethyl Methyl Amino Hafnium : $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$)를 이용하고, 제2반응가스로 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 선택하여 이용한다. 여기서, 제1반응가스는 액상원료가 수용된 원료용기(canister)에 불활성가스를 공급하여 버블링시킴으로써 발생된다. 이를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <64> 박막증착 공정에 필요한 온도까지 기판(w)이 충분히 예열된 후, 박막증착단계(S2)의 첫 번째 단계로서, 불활성가스와 혼합된 제1반응가스(TEMAH)를 반응용기(10') 내로 피딩하여 제1분사홀(14a')들을 통하여 기판(w) 상으로 분사하는 제1반응가스 피딩단계(S2-1)를 수행한다.
- <65> 다음, 박막증착단계(S2)의 두 번째 단계로서, 제1반응가스의 피딩을 정지하고 반응용기(10') 내부에 이미 유입된 후 기판(w)에 흡착되지 않은 나머지 제1반응가스를 퍼지(purge)시키는 제1반응가스 퍼지단계(S2-2)를 수행한다. 제1반응가스 퍼지단계(S2-2)는 불활성가스를 모든 분사홀들을 통하여 반응용기(10') 내로 피딩시킴으로써 수행되고, 퍼지된 제1반응가스는 배기장치(30')를 거쳐 외부로 배기된다.
- <66> 다음, 박막증착단계(S2)의 세 번째 단계로서, 제2반응가스를 반응용기(10') 내로 피딩하여 제2분사홀(14b')들을 통하여 기판(w) 상으로 제2반응가스를 분사하는 제2반응가스 피딩단계(S2-3)를 수행한다. 제2반응가스 피딩단계(S2-3)에서, 제2반응가스는 제1반응가스와 반응하여 기판(w) 상에 HfO_2 박막이 증착되고, 박막증착에 사용되지 않은 가스와 화학반응 부산물 가스가 반응용기(10')에 존재하게 된다.

- <67> 다음, 박막증착단계(S2)의 네 번째 단계로서, 제2반응가스를 반응용기(10')로부터 퍼지는 제2반응가스 퍼지단계(S2-4)를 수행한다. 제2반응가스 퍼지단계(S2-4)는 불활성가스를 모든 분사홀들을 통하여 반응용기(10') 내로 피딩시킴으로써 수행된다. 제2반응가스 퍼지단계(S2-4)를 통하여 박막증착에 사용되지 않은 제2반응가스와 화학반응 부산물 가스는 반응용기(10')로부터 배기된다.
- <68> 상기한 제1반응가스 피딩단계(S2-1), 제1반응가스 퍼지단계(S2-2), 제2반응가스 피딩단계(S2-3), 제2반응가스 퍼지단계(S2-4)는 순차적인 ALD 사이클로서 이를 적어도 1회 이상 반복함으로써 필요한 두께의 박막을 증착한다. 이때, 상기한 피딩 및 퍼지가 수행되는 동안에, 가스커튼홀(14d')들로부터 분사되는 불활성가스는 가스커튼을 형성하여 박막이 반응용기 내측벽 표면에 증착되는 것을 최소화함으로써, 반응용기(10)의 클리닝주기를 더 늘릴 수 있다. 또한, 제1,2분사홀(14a')(14b') 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로 불활성가스를 분사되게 하여 가스라인으로의 역류를 막고, 박막두께의 균일성 측면에서 유리하도록 할 수 있다.
- <69> 여기서, 제1반응가스인 $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$ 의 분해온도 및 필요로 되는 퍼지타임등을 고려하여 웨이퍼블럭(15') 상의 기판(w)의 온도는 80°C 에서 600°C 범위 사이의 임의의 온도로 유지되도록 한다. 본 실시예에서 기판(w)의 온도는 200°C 로 하였다.
- <70> 또, 제1반응가스의 분해온도를 고려하여 제1가스라인(21')의 온도는 200°C 이하로 유지되는 것이 바람직하다. 그리고 더 나아가 O_3 나 H_2O 를 이송하는 제2가스라인(22')의 온도도 200°C 이하로 유지한다. 본 실시예에서 제1가스라인(21')의 온도는 100°C 로 하였다.
- <71> 한편, 박막증착단계(S2)에 있어 반응용기(10') 내의 공정압력은 0.1 Torr 내지 10 Torr 범위 내에 있도록 한다. 본 실시예에서 공정압력은 1 Torr로 하였다

- <72> 그리고, 제1반응가스의 액상원료가 수용된 원료용기의 온도는 0℃ ~ 150℃ 범위 내에 있도록 한다. 본 실시예에서 원료용기의 온도는 70℃로 하였다
- <73> 상기와 같은 ALD 싸이클을 반복함으로써 기판(w)상에 증착되는 HfO₂ 박막은 도 4에 도시된 바와 같이, 싸이클수에 비례하여 두께가 형성되는 선형성을 가지게 된다.
- <74> 다음, 상기와 같은 공정조건하에서 이루어지는 화학반응의 메커니즘을 설명한다.
- <75> 아래의 반응식 (1-1) 및 (1-2)는 HfO₂ 박막증착을 위한 제2반응가스로 O₃를 사용하는 것이다.
- <76>
$$\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4 + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x} + x(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}) + 2\text{O}_3 \dots \text{반응식 (1-1)}$$
- <77>
$$\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x} + x(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}) + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{HfO}_2(\text{s}) + 4(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})(\text{g}) \dots \text{반응식 (1-2)}$$
- <78> 이와 같이, 각기 다른 제1,2가스라인(21')(22')을 통하여 제1반응가스인 Hf((C₂H₅)(CH₃)N)₄와 제2반응가스인 O₃가 반응용기(10)로 유입되고, 이중 제1반응가스는 반응식 (1-1)에 기재된 바와 같이 Hf((C₂H₅)(CH₃)N)_{4-x}와 x(C₃H₈N) 형태(x=1~4)로 분해된다. 이후, 분해된 Hf((C₂H₅)(CH₃)N)_{4-x}는 반응식(1-2)에 기재된 바와 같이 O₃와 반응하면서, 기판(w)의 표면상에 HfO₂ 박막을 증착시키고, 박막 증착에 사용되지 않은 나머지 반응가스 및 화학반응 부산물 가스는 배기장치(30')를 통하여 외부로 배기된다.
- <79> 아래의 반응식 (2-1) 및 (2-2)는 제2반응가스로 H₂O를 사용하는 것이다.
- <80>
$$\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x} + x(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}) + 2\text{H}_2\text{O} \dots \text{반응식 (2-1)}$$
- <81>
$$\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x} + x(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HfO}_2(\text{s}) + 4(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})(\text{g}) \dots \text{반응식 (2-2)}$$
- <82> 각기 다른 제1,2가스라인(21')(22')을 통하여 제1반응가스인 Hf((C₂H₅)(CH₃)N)₄와 제2반응가스인 H₂O가 반응용기(10)로 유입되고, 이중 제1반응가스는 반응식 (2-1)에 기재된 바와

같이 $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x} + x(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})$ 형태($x=1\sim 4$)로 분해된다. 이후, 분해되어 기판상에 흡착된 $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_{4-x}$ 는 반응식(2-1)에 기재된 바와 같이 H_2O 와 반응하면서, 기판(w)의 표면에 HfO_2 박막을 증착시킨다. 박막에 사용되지 않은 나머지 반응가스 및 화학반응 부산물 가스는 배기장치(30')를 통하여 외부로 배기된다.

<83> 첨부된 참조 도면에 의해 설명된 본 발명의 바람직한 실시예는 단지 일 실시예에 불과하다. 당해 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 바람직한 실시예를 충분히 이해하여 유사한 형태의 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법을 구현할 수 있을 것이다.

【발명의 효과】

<84> 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법에 따르면, 소자의 초미세화를 구현할 수 있도록 고유전율의 HfSi_xO_y 박막이나 HfO_2 박막을 보다 용이하게 증착할 수 있다. 특히, HfSi_xO_y 박막의 경우 박막내의 전체적인 조성비 제어, 박막두께의 균일성 개선등에 더 유리하다는 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

웨이퍼블럭(15)이 내장되는 리액터블럭(12)과; 상기 리액터블럭(12)을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탑리드(13)와; 상기 탑리드(13)의 하부에 설치되는 것으로서 유입되는 제1반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a)과, 유입되는 제2반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b)과, 유입되는 제3반응가스를 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 다수의 제3분사홀(14c)이 형성된 샤워헤드(14)를 포함하는 반응용기(10)를 이용하여 상기 기판(w)상에 하프늄 실리케이트(HfSi_xO_y) 박막을 증착하기 위하여,

상기 웨이퍼블럭(15) 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S100)와, HfSi_xO_y 박막증착을 위한 반응가스들을 상기 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S200)를 포함하고,

상기 박막증착단계(S200)는,

상기 제1반응가스인 $\text{TEMAH}(\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4)$ 를 상기 제1분사홀(14a)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제1반응가스 피딩단계(S20-1)와 제3반응가스인 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 제3분사홀(14c)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제3반응가스 피딩단계(S20-3)를 교호적으로 수행하는 단계와, 상기 제1반응가스 피딩단계(S20-1)와 제3반응가스 피딩단계(S20-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10)를 퍼지시키는 제1,3반응가스 퍼지단계(S20-2)(S20-4)를 포함하여 이루어지는 사이클을 N회 반복하여 이루어지는 1차 박막증착단계(S20)와;

상기 N 반복단계 이후에 상기 제2반응가스인 $\text{TMSO}(\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H})_2)$ 또는 $\text{HMDS}((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2$) 중 어느 하나를 상기 제2분사홀(14b)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제2반응가스 피딩단계(S21-1)와 제3반응가스인 O_3 또는 H_2O 중 어느 하나를 제3분사홀(14c)들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제3반응가스 피딩단계(S21-3)를 교호적으로 수행하는 단계와, 상기 제2반응가스 피딩단계(S21-1)와 제3반응가스 피딩단계(S21-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10)를 퍼지시키는 제2,3반응가스 퍼지단계(S21-2)(S21-4)를 포함하여 이루어지는 사이클을 M회 반복하는 2차 박막증착단계(S21);를 포함하여 이루어지는 종합적인 단계(S20 + S21)를 적어도 1회 이상 반복하며,

이때, 상기 제1,2,3분사홀(14a)(14b)(14c) 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로는 불활성가스를 분사하는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 샤워헤드(14)는 상기 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 다수의 가스커튼홀(14d)들을 더 포함하며,

상기 박막증착단계(S200)는 상기 가스커튼홀(14d)들을 통한 불활성가스의 분사와 함께 이루어지는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 웨이퍼블럭(15)상 기판(w)의 온도는 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1,2,3반응가스를 상기 반응용기(10)로 이송하는 가스라인의 온도는 200 °C 이하의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막증착단계(S200)가 진행되는 동안에 상기 반응용기(10) 내의 공정 압력은 0.1 내지 10 Torr 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 6】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1반응가스의 원료용기(canister)의 온도는 18 °C ~ 150 °C 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 7】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1반응가스를 분사하는 제1분사홀(14a)과 상기 제2반응가스를 분사하는 제2분사홀(14b)은 동일한 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 8】

웨이퍼블럭(15')이 내장되는 리액터블럭(12')과; 상기 리액터블럭(12')을 덮어 소정의 압력이 일정하게 유지되도록 하는 탑리드(13')와; 상기 탑리드(13')의 하부에 설치되는 것으로서, 유입되는 제1반응가스를 상기 기관(w)의 상부로 분사하는 다수의 제1분사홀(14a')과, 유입되는 제2반응가스를 상기 기관(w)의 상부로 분사하는 다수의 제2분사홀(14b')과, 유입되는 불

활성가스를 상기 기판(w)의 외주측(리액터블럭의 내측벽)으로 분사하는 다수의 가스커튼홀(14d')이 형성된 샤워헤드(14');를 포함하는 반응용기(10')를 이용하여 상기 기판(w)상에 하프늄 옥사이드(HfO₂) 박막을 증착하기 위하여,

상기 웨이퍼블럭(15') 상에 기판(w)을 안착시키는 기판안착단계(S1)와, HfO₂ 박막증착을 위한 반응가스들을 상기 기판(w) 상에 분사하여 박막을 증착하는 박막증착단계(S2)를 포함하고,

상기 박막증착단계(S2)는, 상기 가스커튼홀(14d')들을 통하여 상기 기판(w) 외주측으로 불활성가스를 분사하는 동안에,

상기 제1반응가스인 TEMAH(Tetra Ethyl Methyl Amino Hafnium : $\text{Hf}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N})_4$)를 상기 제1분사홀(14a')들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제1반응가스 피딩단계(S2-1)와 상기 제2반응가스인 O₃ 또는 H₂O 중 어느 하나를 상기 제2분사홀(14b')들을 통하여 상기 기판(w)의 상부로 분사하는 제2반응가스 피딩단계(S2-3)를 교호적으로 수행하는 단계와; 상기 제1반응가스 피딩단계(S2-1)와 제2반응가스 피딩단계(S2-3) 사이에 불활성가스를 상기 샤워헤드의 모든 분사홀들을 통하여 분사함으로써 상기 반응용기(10')를 퍼지시키는 제1,2반응가스 퍼지단계(S2-2)(S2-4);를 포함하여 이루어지는 ALD 사이클을 적어도 1회 이상 반복하며,

이때, 상기 제1,2분사홀(14a')(14b') 중 어느 하나로 해당 반응가스를 분사할 때 다른 분사홀들로 불활성가스를 분사하는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 웨이퍼블럭(15')상 기판(w)의 온도는 80 °C ~ 600 °C 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서, 상기 제1반응가스 및 제2반응가스를 상기 반응용기(10)로 이송하는 가스라인의 온도는 200 ℃ 이하의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 11】

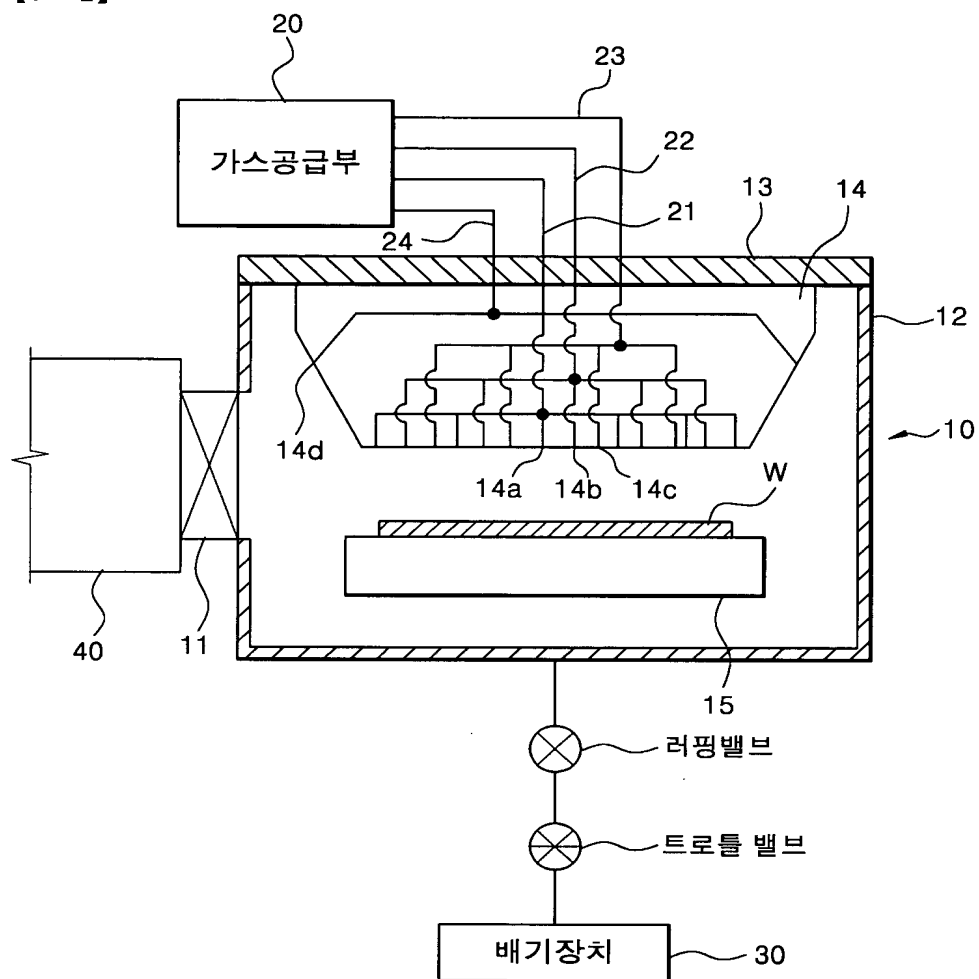
제8항에 있어서, 상기 박막증착단계(S2)가 진행되는 동안에 상기 반응용기(10) 내의 공정 압력은 0.1 내지 10 Torr 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【청구항 12】

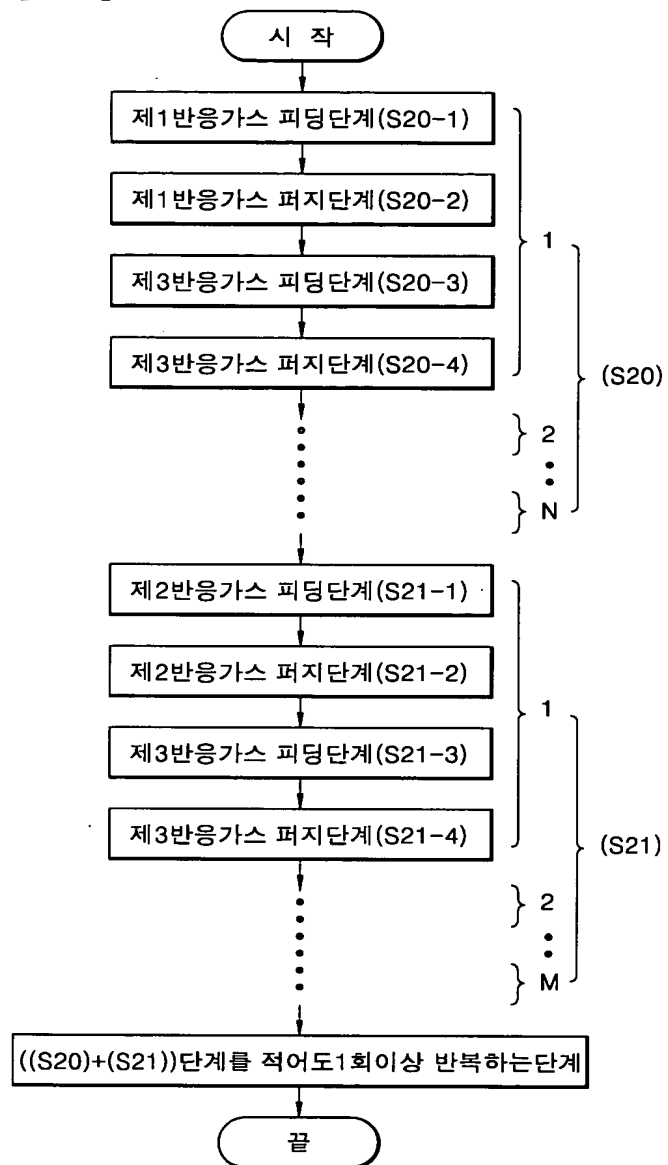
제8항에 있어서, 상기 제1반응가스의 원료용기(canister)의 온도는 18 ℃ ~ 150 ℃ 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물을 이용한 박막증착방법.

【도면】

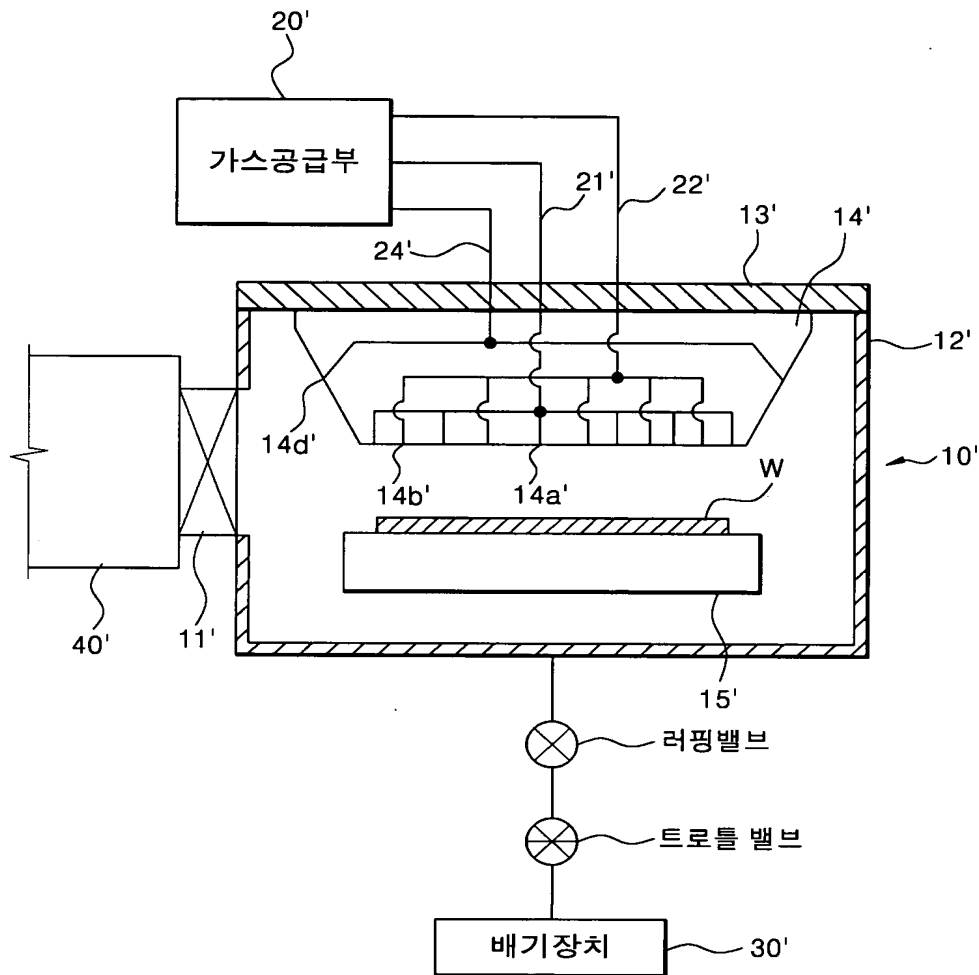
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

